Über

Derivate des Cycloheptans

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doctorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karl-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

ANDREAS JACOBI

aus Wernigerode a. H.

STRASSBURG i. E.
Buchdruckerei C. & J. Goeller, Magdalenengasse 20.
1898.

Angenommen von der naturwissenschaftlichen Facultät am 8. Juli 1898.

Vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professors Dr. Ed. Buchner. Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, Herrn Professor Buchner für seine liebenswürdige stete Hülfe meinen herzlichsten Dank auszusprechen. Desgleichen danke ich Herrn Professor Dr. Frhr. von Pechmann für das meinen Studien stets entgegengebrachte Interesse.

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552309_0185

Theoretischer Teil.

Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist es, die Kenntnisse von Verbindungen, die den Kohlenstoffsiebenring enthalten, und die bis dahin sehr dürftige sind, zu erweitern. Dieselben haben neuestens an Interesse dadurch gewonnen, dass v. Baeyer bei seinen Untersuchungen über Terpene die Constitution [2]) des Carons als einer Verbindung festgestellt hat, die einen Benzol- und Trimethylenring zu einem Siebenring verschmolzen enthält. Ferner sollte festgestellt werden, ob die Cycloheptancarbonsäure identisch ist mit einer von E. Buchner und Braren [1]) gefundenen Hexahydroisophenylessigsäure. Den Weg zur Erlangung von Cycloheptanverbindungen hat schon im Jahre 1881 A. Spiegel [3]) nach Mitteilung von Dale und Schorlemmer gewiesen, und seitdem ist die Natur des Suberons $C_7H_{12}O$ durch Arbeiten von W. Markownikoff [4]) und J. Wislicenus und H. Mager [5]) als Abkömmling eines siebengliederigen Ringsystems ausser Zweifel gestellt.

[1]) B. 30, 1949.
[2]) B. 31, 1404.
[3]) Ann. d. Chem. 211, 117.
[4]) Journ. für pract. Chemie 49, 442.
[5]) Ann. d. Chem. 275, 361.

In der That ist es gelungen zu einer Verbindung von der Formel $C_7 H_{13} COOH$ zu gelangen, die unzweifelhaft dem Kohlenstoffsiebenringsystem angehört. Hierfür spricht nicht nur ihre ganze Entstehungsweise, sondern auch ihre Eigenschaften.

Letzgenannte Säure, ist höchstwahrscheinlich identisch mit der von E. Buchner[1]) hergestellten Hexahydroisophenylessigsäure, welche derselbe durch vollständige Reduktion der Isophenylessigsäure erhielt. Ferner scheint sehr wahrscheinlich eine Identität zwischen der Suberencarbonsäure und einer von Einhorn und Willstätter[2]) durch Abbau des Anhydroccgoninserzielten $\triangle^{1,4}$ — Aethylcyclopentencarbonsäure vorhanden zu sein.

Bevor ich zur genaueren Beschreibung meiner Untersuchungen übergehe, erscheint es zweckmässig, um Verwechslungen zu vermeiden, kurz die Nomenclatur anzugeben, die insofern von Gerhardt[3]) herrührt, als er zuerst die durch Destillation des korksauren Kalkes erhaltene Verbindung Suberon genannt hat, da derselben nach Entstehung und Verhalten die Ketonformel zukommt.

Korksäure-Suberinsäure	$C_8 H_{14} O_4$.
Suberon	$C_7 H_{12} O$.
Oxysuberancarbonsäure oder Suberylglycolsäure	$C_8 H_{14} O_3$.
Chlorsuberancarbonsäure	$C_8 H_{13} O_2 Cl$.
Suberencarbonsäure	$C_8 H_{12} O_2$.
Suberancarbonsäure	$C_8 H_{14} O_2$.

[1]) B. 30, 1949.
[2]) Ann. 280, 136.
[3]) B. 7, 806,

In Kürze mögen jetzt die Angaben von A. Spiegel[1]) folgen.

Das Suberon liefert durch Cyanwasserstoffanlagerung und nachherige Verseifung die Oxysuberancarbonsäure, die farblose, schmale Tafeln bildet mit ½ Molekül Krystallwasser, das sie bei 60° abgiebt. Mit conc. Salzsäure auf 120—130° im Einschmelzrohr erhitzt, geht dieselbe in Chlorsuberancarbonsäure über.

$$C_7 H_{12} (OH) COOH + HCl = C_7 H_{12} Cl COOH + H_2O.$$

Lässt man letztere mit alkoholischem Kali stehen oder kocht mit Natronlauge, so erhält man die Suberencarbonsäure

$$C_7 H_{12} Cl COOH - HCl = C_7 H_{11} COOH,$$

die sich leicht durch Behandlung mit Natriumamalgam in eine gesättigte Säure, die Suberancarbonsäure überführen lässt.

$$C_7 H_{11} COOH + H_2 = C_7 H_{13} COOH.$$

So hat Spiegel zwar den Weg zur Erlangung von Verbindungen, die den 7-Ring enthalten, gewiesen, doch sind den meisten seiner Angaben aus Mangel an Material nicht die nötigen Belege beigefügt. Analysiert sind nur die Oxysuberancarbonsäure und das Silbersalz einer Säure, die er durch Oxydation der Suberancarbonsäure erhalten hat. Da derselbe eine in Aussicht gestellte weitere Untersuchung niemals veröffentlichte, so schien es mit Recht ratsam, die Untersuchung wieder aufzunehmen.

---

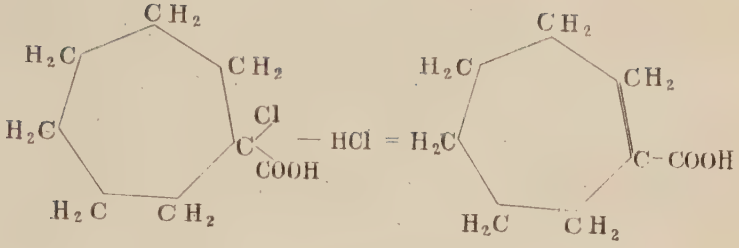
[1]) Ann. der Chem. 211, 117.

Schon im Jahre 1836 hat Boussingault [1]) Suberon aus korksaurem Kalk hergestellt und durch Dampfdichtebestimmung festgestellt, dass 1 Molekül Suberon 1 Molekül korksaurem Kalk entspricht. Gerhardt [2]) machte später darauf aufmerksam, dass die Formel $C_8 H_{14} O$ nicht erkläre, wie das Suberon aus Korksäure entstehe, und hat deswegen dieselbe verworfen. Kekulé endlich nahm an, dass das Suberon das wahre Aceton der Korksäure und seine Bildung der des gewöhnlichen Acetons aus Essigsäure analog sei.

Vom Suberon ausgehend gelangt man durch Blausäureanlagerung und nachherige Verseifung durch concentrierte Salzsäure zur Oxysuberan-Carbonsäure, deren Zusammensetzung durch die Analyse von A. Spiegel festgestellt ist. Dieselbe besitzt den von Spiegel erwähnten Alaungeschmack und schmilzt wasserfrei bei 79 — 80°. Sie hat die Formel $C_7 H_{12}$ (OH) COOH + $\frac{1}{2}$ aq. Das Amid dieser Säure wurde von Buchner [3]) als solches identifiziert Ersetzt man die Hydroxylgruppe durch Chlor, so erhält man die Chlorsuberancarbonsäure, deren Formel $C_7 H_{12}$ Cl COOH ist. Die Säure bildet mattglänzende Blättchen und schmilzt nicht ganz scharf zwischen 42 und 44°. Durch Verseifen mit Natronlauge resultiert eine ungesättigte Verbindung, die Suberencarbonsäure. Dieselbe bildet sehr kleine, aber gut ausgebildete Krystalle vom Schmp. 51 — 52° und wird als ungesättigte Säure in Sodalösung von Permanganat momentan oxydiert. Die Doppelbindung befindet sich der Carboxylgruppe benachbart, es ist keine structurisomere Verbindung möglich.

---

[1]) Ann. d. Chem. 19, 308.
[2]) B. 7, 806.
[3]) B. 29, 1949.



Behandelt man die ungesättigte Suberencarbonsäure mit kochendem Amylalkohol und Natrium, so lässt sich leicht die Suberancarbonsäure $C_7 H_{13} COOH$ herstellen. Dieselbe bildet ein gelbliches, stechend riechendes Oel und kann durch Behandlung mit Permanganat in alkalischer Lösung von ungesättigten Beimengungen befreit werden. Die empirische Formel wurde durch die Analyse des festen Amids als $C_8 H_{14} O_2$ festgestellt.

Einhorn und Willstätter[1]) sind durch Abbau des Anhydroecgonins zu einer Verbindung gelangt, die sie als $\triangle^{1,4}$ — Aethylcyclopentencarbonsäure bezeichnen. Dieses ist deswegen sehr interessant, weil vorgenannte Säure höchst wahrscheinlich dieselbe ist, wie die Suberencarbonsäure, die die gleiche empirische Formel besitzt. Für ihre Identität sprechen folgende Gründe:

1. Die beiden Säuren schmelzen annähernd gleich und besitzen die gleichen Löslichkeitsverhältnisse. Schp. der Säure von E. und W. 47 — 50°, der Suberencarbonsäure 51 — 52°.

[1]) Ann. d. Chem. 280, 136.

2. Die Doppelbindung bei der $\triangle^{1,4}$ — Aethylcyclopentencarbonsäure soll nach den Entdeckern dieselbe Stellung gegenüber dem Carboxyl einnehmen, wie bei der Suberencarbonsäure.

3. Einhorn und Willstätter gelangten mittelst Natriumamalgam aus p-Methylendihydrobenzoësäure zur Aethylcyclopentencarbonsäure. Einhorn u. Tahara[1]) andrerseits führten dieselbe auf dem Wege über das Dihydrobromid in p-Toluylsäure über. Dieselbe Verbindung erhält man aus der Suberylglycolsäure oder Oxysuberancarbonsäure durch Behandlung mit conc. Schwefelsäure wobei, wie schon Spiegel[2]) beobachtete, Ströme von Schwefeldioxyd entweichen. Destilliert man das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf, so wird ein Gemenge farbloser, sich krystallinisch ausscheidender Säuren übergetrieben, die gegen alkalische Permanganatlösung beständig sind. Wegen ihrer Schwerlöslichkeit lässt sich leicht eine Säure vom Schmp. 176 bis 178° isolieren. Mit gleichen Teilen reiner p-Toluylsäure von Kahlbaum gemischt, liegt der Schp. bei 176—179°. Ferner wurde dieselbe durch Ueberführung in den Terephtalsäureester vom Schmp. 140° identifiziert. Diese Ueberführung eines Siebenringes in einen Sechsring ist nicht ohne Analogon. Markownikoff[3]) berichtet nämlich, dass Suberyljodid oder Cycloheptanmonojodid beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure in ein Derivat des Toluols übergeht.

4. Das durch Behandlung der Säure mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak dargestellte Amid der Suberencarbonsäure schmilzt allerdings schon bei 125—126°, während das Amid der von Einhorn und Willstätter

[1]) B. 26, 331.

[2]) Ann. d. Chem., 211, 117.

[3]) Journ. f. pr. Chem., 49, 442.

dargestellten Säure erst bei 134—135° schmilzt. Es wäre vielleicht möglich, dass hier ein Versehen oder ein Druckfehler vorläge, besonders da beide Amide die den Amiden der andern beschriebenen Säuren nicht zukommende Eigenschaft zeigen, unter Wasser zu schmelzen.

5. Die dargestellte und durch die Analyse identifizierte Bromsuberancarbonsäure schmilzt zwar schon bei 90–91°, während die entsprechende Säure Einhorn und Willstätters erst bei 94° schmilzt. Dieses lässt sich dadurch erklären, dass meine Bromsuberancarbonsäure aus Mangel an Material nur einmal umkrystallisiert werden konnte und deswegen wohl noch geringe Verunreinigungen hatte.

Kürzlich hat nun Dr. R. Willstätter[1]) in einem Vortrage vor der Müchner Chemischen Gesellschaft folgendes berichtet: „Durch Abbau der Tropinsäure ist experimentell festgestellt, dass Tropin und Ecgonin die unverzweigte Kette der Pimelinsäure in Form des Kohlenstoffsiebenrings enthalten.“ Es scheint somit die interessante Wahrnehmung gemacht zu sein, dass die von mir beschriebenen Verbindungen in naher Beziehung zu obigen Alkaloiden stehen.

Hinsichtlich der Identität des Amids der Suberancarbonsäure mit dem von Buchner und Braren[2]) hergestellten Amid der Hexahydrosäure $C_7 H_{13} COOH$ besteht insofern eine geringe Verschiedenheit, dass das Amid der Hexahydroisophenylessigsäure schon bei 188° schmilzt, während das Amid der Suberancarbonsäure den Schm. P. 194—195° zeigt. Doch scheint darin kein Beweis gegen die Gleichheit der beiden Amide und somit der Säure zu liegen. Das von Buchner und Braren

[1]) Chem. Ztg. Jahrgang XXII, 514.

[2]) B. 30, 1949.

hergestellte Amid scheint noch nicht ganz frei von Beimengungen zu sein, da nach jedesmaligem Umkrystallisieren der Schmelzpunkt merklich stieg, was leider wegen der beim wiederholten Umkrystallisieren entstehenden Verluste nicht bis zur Constanz des Schmelzpunktes durchgeführt werden konnte. Ferner stieg beim Vermischen gleicher Teile meines Amides und des Amides der Hexahydroisophenylessigsäure der Schmelzpunkt um 3°, betrug also 190°.

Zur Ausführung vorliegender Untersuchungen war es nötig, 4600 gr Korksäure zu verarbeiten, von denen 2500 gr von mir hergestellt sind; 2100 gr wurden von Kahlbaum bezogen.

Zum Schluss sei noch erwähnt, dass die Arbeit in hohem Grade durch die teils schlechten, teils schwankenden Ausbeuten erschwert wurde. So schwankte die Ausbeute an Korksäure zwischen 5½ und 13% der angewandten Menge Ricinusöl, was voraussichtlich seinen Grund in einer verschiedenen Zusammensetzung des käuflichen Ricinusöls hat. Die Ausbeute an Oxysuberancarbonsäure aus Suberon betrug nur 35 — 40% Rohprodukt, woraus man nach dem Umkrystallisieren nur 20% reine Säure erhielt. Dieser Umstand ist wohl auf die Unbeständigkeit des Suberons zurückzuführen. Die Ausbeute an Suberencarbonsäure ist nur in einem Falle auf 30% der verwendeten Oxysuberancarbonsäure gestiegen, betrug aber meistens nur 20—23 %. Die Ausbeute an Suberancarbonsäure endlich war sehr befriedigend, fast quantitativ.

Experimenteller Teil.

Herstellung der Korksäure.

Nach Markownikoff's [1]) Vorschrift werden in einem geräumigen Kolben zu 200 gr Ricinusöl 400 gr Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,25 im Laufe von 2 Tagen allmählich zugegeben. Die Einwirkung der Salpetersäure geschieht zunächst bei Zimmertemperatur und wird dann auf dem Wasserbad fortgesetzt. Da sehr häufig ein äusserst stürmisches und plötzliches Aufschäumen eintritt, so ist es zweckmässig, stets eine grosse Schale mit kaltem Wasser zum Kühlen bereit zu halten. Ist sämmtliche Salpetersäure verbraucht und tritt keine Reaktion auf dem Wasserbad bei starkem Schütteln mehr ein, so erhitzt man das Gemisch am Rückflusskühler noch zwei Stunden auf dem Sandbade und giesst dasselbe dann in die doppelte Menge heisses Wasser in eine grosse Flasche, schüttelt stark durch und lässt die Flüssigkeit langsam erkalten. Dann hebert man die über einem schweren gelben Oel stehende Flüssigkeit ab, schüttelt das Oel mit 500 ccm kochendheissen Wassers aus, filtriert und dampft die gelbliche

[1]) B. 26, 814; B. 26, 3091.

Flüssigkeit bis zur Consistenz eines Breies ein. Das rückständige Oel behandelt man noch einmal genau wie das Ricinusöl, Das eingedampfte Säuregemenge, welches ausser Korksäure noch Azelaïnsäure und sehr viel Oxalsänre enthält, saugt man nach dem Erkalten auf einem Leinenconus ab. Durch Waschen mit viel Wasser wird die Oxalsäure entfernt, der Rückstand in heissem Wasser gelöst und heiss filtriert. Die Säure krystallisiert allmählich aus. Als vorteilhaft hat sich erwiesen, die Azelaïnsäure in einem Extractionsapparat nach Soxhlet durch Aether zu entfernen. Nimmt man 50 gr trockene Säure, so ist es erforderlich, dass man so lange mit Aether digeriert, bis derselbe, nachdem er jedesmal die in einer Papierhülse befindliche Säure bedeckt hat, 3 Mal zurückgeflossen ist. Eine kleine herausgenommene Probe, in heissem Wasser gelöst und im Wasserbad erkalten gelassen, zeigt durch ihre schöne, einheitlich krystallisierte Form die reine Korksäure an. Schliesslich wird die ganze zurückbleibende Korksäure aus heissem Wasser umkrystallisiert. Dieselbe bildet weisse, krystallisierte Nadeln vom Schmelzpunkt 140—141 °.

Ausbeute: 4—6 % des angewandten Ricinusöls.

Da die Ausbeute an Korksäure eine geringe war, so versuchte ich, die Korksäure nach einem inzwischen von Étaix [1]) veröffentlichten Verfahren zu reinigen, das auf der verschieden grossen Löslichkeit der Kalk- und Magnesiumsalze der Azelaïn- und Korksäure beruht. Die rohe Säure wird geschmolzen, und unter beständigem Umrühren erkalten gelassen. Das grobgepulverte ziemlich trockene Produkt wird in der Wärme in Ammoniakwasser gelöst und mit Calciumchlorid versetzt. Nachdem man das entstandene Kalksalz abge-

[1]) Ann. Chim. Phys. 9, 356—409.

saugt und gewaschen hat, versetzt man das Filtrat warm mit Salzsäure, wobei sich beim Erkalten ein weisser Niederschlag ausscheidet, den man vollständig trocknet. Derselbe wird fein gepulvert und im Extractionsapparat nach Soxhlet in oben beschriebener Weise mit Aether extrahiert, wobei die Korksäure zurückbleibt, die durch Umkrystallisieren aus heissem Wasser gereinigt wird. Das Kalksalz wird in kochendem Wasser gelöst und mit Salzsäure behandelt. Dabei scheidet sich ein Oel aus und nach dem Erkalten bildet sich eine Krystallmasse. Dieselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Darauf suspendiert man sie in Wasser und versetzt mit Magnesiumcarbonat. Nachdem die Säure vollkommen in Magnesiumsalz übergeführt ist trennt man überschüssiges Magnesiumcarbonat durch Filtrieren und dampft die Flüssigkeit bis zur beginnenden Krystallisation ein. Azelaïnsaures Magnesium krystallisiert zuerst. Nach einer weiteren Krystallisation und Trennung sättigt man die klare Lösung mit Salzsäure, und die so in Freiheit gesetzten Säuren trennt man abermals durch Extrahieren mit Aether wie vorhin.

Die Ausbeute schwankte in diesem Fall zwischen 5½ und 13 %. Es ist wahrscheinlich, dass diese grosse Schwankung ihren Grund in einer verschiedenen Zusammensetzung des angewandten Ricinusöls hat. Dasselbe wurde von verschiedenen Firmen bezogen, auch das von der gleichen Firma bezogene rührte nach einem Schreiben der betreffenden Firma von verschiedenen Lieferungen her.

Es sind im Ganzen 30 kgr Ricinusöl auf Korksäure verarbeitet.

Im Anfang war beabsichtigt, durch Herstellung des Amids die Korksäure auf ihre Reinheit zu prüfen. Das

Amid eignet sich aber infolge seiner wenig charakteristischen Eigenschaften nicht besonders dazu.

Herstellung des Amids der Korksäure (Diamid).

1 gr Korksäure wird in einem Reagensrohr mit 2,4 gr Phosphorpentachlorid versetzt, bis das Reactionsprodukt flüssig geworden ist, was bei Wasserbadtemperatur geschieht. Die Flüssigkeit wird tropfenweise in bei 0° gesätigtes Ammoniak eingetragen, das von aussen mit Eis gekühlt wird. Das Amid scheidet sich in weissen Blättchen ab, die aus 8 ccm heissem Wasser umkrystallisiert werden und bei 214,5—216° schmelzen.

Stickstoffbestimmung.

Substanz. 1) 0,2330. 2) 0.1420.

Gefunden N 1) 34,6 ccm. 2) 20,6 ccm.

$C_8H_{16}O_2N_2$. Ber. N. 16,31. Gef. 1) 16,7; 2) 16,33.

Kohlenstoff- u. Wasserstoffbestimmung.

Substanz. 1) 0,1817 gr. 2) 0,1420 gr.

Gef. CO_2 1) 0,3695 gr. 2) 0,2434 gr.

Gef. H_2O. 1) 0,1499 gr. 2) 0,1008 gr.

$C_8H_{16}O_2N_2$. Ber. C 55,81; H 9,30

1) Gef. C 55,46; H 9,17.

2) „ C 55,55; H 9,37.

Inzwischen ist auch von Étaix[1]) das Diamid der Korksäure hergestellt worden.

Herstellung des Suberons.

Zunächst musste das Kalksalz der Korksäure hergestellt werden. Es wurden 100 gr Korksäure in 500 gr

[1]) Chem. Zentralblatt 1896, 1091; Ann. Chim. Phys. 9, 356—409.

Wasser suspendiert, mit Ammonik bis zur alkalischen Reaktion versetzt und mit 150 gr krystallisiertem Calciumchlorid ausgefällt. Nach einstündigem Erwärmen auf c. 60° wird das Salz abgesogen, mit Wasser gewaschen und 10 Stunden bei 100 — 120° getrocknet. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und bis zur Hälfte eingedampft. Dabei scheidet sich die nicht in das Kalksalz verwandelte Korksäure aus, die wieder in den Prozess eingeführt wird.

Nach Vorschriften von Hugo Mager [1]) werden 15 gr korksaurer Kalk der trockenen Destillation unterworfen. Mager giebt an, dass Retorten mit Schutzhülsen aus Metall ein öfteres Gebrauchen ermöglichen, doch hatte ein auf die Weise angestellter Versuch nicht den gewünschten Erfolg. Ich wandte deshalb mit Vorteil kleine, mit Lehm bestrichene tubulierte Retorten an, erhitzte je 20 gr des Kalksalzes zunächst mit kleiner Flamme bis schliesslich mit einem grossen Bunsenbrenner und liess langsam erkalten. Der Rückstand lässt sich leicht aus der Retorte entfernen, und die auf diese Weise gereinigten Retorten können 4 bis 6 Mal benutzt werden. Es ist sehr vorteilhaft, das Destillat stark zu kühlen und auch die dicht mit dem Kühler verbundene Vorlage in Eis zu stellen. Das Suberon verdichtet sich, abgesehen von etwas mit übergehendem Wasser und Benzol zu einem braunen, fluorescierendem Oel, das theeartig riecht. Dahle und Schorlemmer [2]) nahmen an, dass der mit übergehende Kohlenwasserstoff Hexan sei, doch ist von Markownikoff [3]) seine Identität mit Benzol festgestellt. Das Rohprodukt an Suberon wird zur Entfernung des Benzols auf dem Wasserbad

[1]) Ann. d. Chem. 275, 357.

[2]) Ann. d. Chem. 211, 117.

[3]) Journ. für pract. Chem. 49, 442.

erhitzt, und sodann das Suberon mit Wasserdampf übergetrieben. Es ist erforderlich, bei Anwendung von 20 gr rohem Suberon mindestens 2 Liter Destillat zu bekommen, um eine möglichst gute Ausbeute dieser wertvollen Substanz zu erzielen. Das Destillat wird mit Aether ausgeschüttelt, und die ätherische Lösung durch schütteln mit Natriumsulfat und längerem Stehenlassen über demselben getrocknet. Das von Aether befreite Suberon muss gut vor Luftzutritt geschützt werden. Es ist mir gelungen, die Ausbeute an gereinigtem Suberon von 18 auf 20% des angewandten Kalksalzes zu steigern.

Semicarbazidverbindung des Suberons.

Zur Identifizierung des Suberons wurde das Semicarbazon nach den Vorschriften von Baeyer[1]) dargestellt. Das salzsaure Semicarbazid wird in wenig Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge Kaliumacetat und Suberon versetzt und dann Alkohol und Wasser bis zur völligen Lösung hinzugegeben. Nach dreitägigem Stehen giesst man das Produkt in die vierfache Menge Wasser. Das Semicarbazon scheidet sich allmählich in weissen mattglänzenden Blättchen aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus abs. Aether liegt der Schmelzpunkt bei 162 — 163°.

Substanz 0,1003 gr

Gefunden CO_2 0,2093 gr; H_2O 0,819 gr.

$C_8 H_{15} N_3O$ Ber. C 56,8; H 8,88.

Gefunden C 56,91; H 9,07.

Während dieser Arbeit ist von N. Zelinsky[2])

[1]) B. 27, 1918.

[2]) B. 30, 1541.

ebenfalls das Semicarbazon des Suberons (Schmp. 163°) hergestellt. Die Eigenschaften sind dieselben, wie die von mir beobachteten.

Oxysuberancarbonsaüre.

7,5 gr reines, vollkommen fein gepulvertes Cyankali, also $1^1/_4$ der berechneten Menge, werden mit einigen Tropfen Wasser befeuchtet, und mit 10 gr Suberon überschichtet. Man benutzt am besten eine gut schliessende Glasstöpselflasche von 250 ccm Inhalt. Zu dem Gemisch lässt man 5 ccm reine conc. Salzsäure fliessen. Es tritt eine starke Reaktion unter mässiger Erwärmung ein. Man schüttelt durch, lässt den Druck heraus, was auch bei allen folgenden Zusätzen von Salzsäure geschehen muss, und bindet die Flasche mit einem Lederlappen fest zu. Nach vierstündigem Schütteln in einer durch Wasserkraft getriebenen Schüttelmaschine setzt man weitere 2,5 ccm Salzsäure zu und fährt mit dem Schütteln 2 Stunden fort. Hat man darauf nochmals 2,5 ccm Salzsäure zugesetzt, so ist nach wiederum zweistündigem Schütteln die Blausäureanlagerung beendet. Beim letzten Zusatz von Salzsäure muss man sehr vorsichtig verfahren, da unter Schwarzfärbung des Reaktionsprodukts sich ein sehr starker Druck entwickelt, der leicht ein Herausschleudern des Stopfen und Verschütten der Flüssigkeit zur Folge hat. Am folgenden Morgen verseift man das Produkt durch eintägiges Stehenlassen mit der doppelten Menge einer bei 0° gesättigten Salzsäure. Nach 24 Stunden ist alles verseift. Durch Formeln mögen hier die Vorgänge, die sich bis jetzt abgespielt haben, erläutert werden:

$$1.\quad C_6H_{12}CO + HCN = C_6H_{12} - C{<}^{OH}_{CN}$$

Suberon Oxysuberancarbonsäurenitril

$$2.\quad C_6H_{12} - C{<}^{OH}_{CN} + H_2O = C_6H_{12} - C{<}^{OH}_{CO \cdot NH_2}$$

Oxysuberancarbonsäureamid.

Hierbei soll nicht unerwähnt bleiben, dass Buchner und Braren[1]) zunächst das Amid der Suberylglycolsäure zu isolieren für vorteilhaft hielten, indem sie zunächst mit Soda alkalisch machten, sieben Mal mit Aether ausschüttelten und einmal mit Wasser wuschen. Nach Abdestillieren des vollständig über Chlorcalcium getrockneten Aethers hinterblieb das Amid als braune, ölige Masse, die allmählich erstarrte. Da aber die Herstellung des reinen Amids mit grossen Verlusten verbunden war, so wurde dieser Weg verlassen und das Verfahren nach Spiegel eingeschlagen.

$$C_6H_{12} - C{<}^{OH}_{CONH_2} + H_2O = C_6H_{12} - C{<}^{OH}_{COOH} + NH_3.$$

Man treibt im Dampfstrom das unveränderte Suberon ab und neutralisiert die rückständige Flüssigkeit mit Natriumcarbonat. Es scheidet sich ein braunes, schmieriges Oel aus, das abfiltriert wird. Die klare Flüssigkeit wird zur Entfernung etwaiger Nebenprodukte mit wenig Aether ausgeschüttelt. Es resultiert nach der Verdunstung des Aethers eine geringe Spur eines rotbraunen Oels. Die rückständige Flüssigkeit säuert man schwach mit verdünnter Schwefelsäure an und schüttelt die so in Freiheit gesetzte Oxysuberancarbonsäure mit Aether aus. Ein häufiges, mindestens

[1]) B. 30, 1949.

fünfmaliges Ausschütteln mit sehr viel Aether ist geboten, da die Oxysuberancarbonsäure sehr wasserlöslich ist. Die über Natriumsulfat getrocknete Aetherlösung wird filtriert, der Aether verdunstet, und das rückständige Oel in eine Krystallisierschale gegossen. Nach möglichst vollständigem Verjagen des Aethers erstarrt das Oel im Vacuum-Exsiccator nach kurzer Zeit zu einer braungelben Krystallmasse. Dieselbe muss bis zur vollständigen Trockenheit im Exsiccator aufbewahrt werden, da das Umkrystallisieren einer noch feuchten Säure mit ziemlich erheblichen Verlusten verbunden ist. Nach vielen Versuchen ist es gelungen, ziemlich regelmässig aus 10 gr Suberon eine Ausbeute von 3,5 bis 4 gr trockener, roher Säure zu erhalten. Dieselbe wird aus wenig kochendem Benzol, und zwar bei 5 gr Säure aus 5 ccm umkrystallisiert, mit etwas Benzol nachgewaschen und auf einem Platinconus ohne Filter abgesaugt. Auf Tonteller gepresst bildet die Säure grosse, breite, weisse Blättchen. In ganz reinem Zustand schmilzt dieselbe bei 79—80°.

Salze der Suberylglycolsäure.

Natriumsalz.

0,5 gr Oxysuberancarbonsäure werden in 2 ccm 96prozentigen Alkohol gelöst und mit 2,5 gr 25prozentiger Natronlauge versetzt. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abfiltriert und aus 80prozentigem Alkohol umkrystallisiert. Dabei scheidet sich das Salz in weissen glänzenden Blättchen ab, die in Wasser und besonders in Natronlauge nicht allzuleicht löslich sind

und zwei Moleküle Krystallwasser enthalten, die bei 150° entweichen. Ausbeute 60 %.

Krystallwasserbestimmung.

Substanz 0,3821 gr. Verlust an aq 0,0647
$C_8 H_{13} O_3 Na + 2$ aq Ber. $H_2 O$ 16,66. Gef. 16,93.

Natriumbestimmung.

1. Substanz 0,2315 gr. Gef. $Na_2 SO_4$ 0,0932
$C_8 H_{13} O_3 Na$ Ber. Na 12,77. Gef. 13,04.

2. Substanz 0,3174 gef. $Na_2 SO_4$ 0,1275.
Ber. Na. 12,77. Gef. 13,01.

Calciumsalz.

0,5 gr Säure werden in wenig Wasser gelöst und die Lösung durch Ammonik schwach alkalisch gemacht. Auf Zusatz von Chlorcalcium scheidet sich das Kalksalz als weisse Masse aus, die abfiltriert und 3 Mal mit Wasser gewaschen wird. Feucht in wenig heissem Wasser gelöst, scheidet es sich nur durch Eindampfen im Vacuum wieder ab und bildet so weisse Blättchen, die lufttrocken 6 Moleküle Krystallwasser enthalten, die bei 150° ausgetrieben werden. Die Ausbeute aus 0,5 gr genügte zur Analyse.

Krystallwasserbestimmung.

Substanz 0,3648 gr. Verlust an aq 0,849
$(C_8 H_{13} O_3)_2 Ca + 6$ aq Ber. $H_2 O$ 23,37. Gef. 23,27.

Calciumbestimmung.

Substanz 0,2799 gef. Ca O = 0,0434 gr
$(C_8 H_{13} O_3)_2$ Ca Ber. Ca 11,30. Gef. 11,10.

Baryumsalz.

Dasselbe wird genau wie das Kalksalz hergestellt und zeigt sowohl im Aussehen wie im Krystallwassergehalt grosse Aehnlichkeit mit letzterem. Die 6 Moleküle Krystallwasser, die es enthält, entweichen bei 150 °.

Krystallwasserbestimmung.

Substanz 0,3350; Verlust an aq 0,0639
$(C_8 H_{13} O_3)_2$ Ba + 6 aq Ber. H_2 O 19,32. Gef. 19,08.

Baryumbestimmung.

Substanz 0,2699 gef. Ba CO_3 0,1176 gr
$(C_8 H_{13} O_3)_2$ Ba. Ber. Ba 30,38. Gef. 30,30.

Bleisalz.

Versetzt man die schwach ammoniakalische Lösung der Oxysuberancarbonsäure mit der berechneten Menge Bleiacetat, so scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der sich durch seine Schwerlöslichkeit auch in heissem Wasser auszeichnet. Erst bei längerem Kochen mit sehr viel heissem Wasser geht das Produkt in Lösung und krystallisiert schnell beim Erkalten in buschelförmig gruppierten, glänzenden Nadeln, die luft-

trocken $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallwasser enthalten und bei 150° wasserfrei werden. Ausbeute 50%.

Krystallwasserbestimmung.

Substanz 0,2529 gr. Verlust an aq 0,0038
$(C_8 H_{13} O_3)_2 Pb + \frac{1}{2}$ aq Ber. aq 1,70. Gef. 1,53.

Bleibestimmung.

Substanz 0,2202 gr gef. Pb SO_4 0,0874 gr
$(C_8 H_{13} O_3)_2 Pb$. Ber. Pb 39,73. Gef. 39,53.

Silbersalz.

Löst man Oxysuberancarbonsäure in wenig Wasser und macht die Lösung durch Ammoniak neutral, so scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein weisser, käsiger Niederschlag aus. Derselbe ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, doch ist ein längeres Kochen zu vermeiden, da sich derselbe sonst zersetzt. Das Salz bildet lange, glänzende wasserfreie Nadeln. Die Ausbeute ist sehr gering, erklärlich durch die Schwierigkeit des Umkrystallisierens, sie betrug nur 10% der angewandten Oxysuberancarbonsäure.

Silberbestimmung.

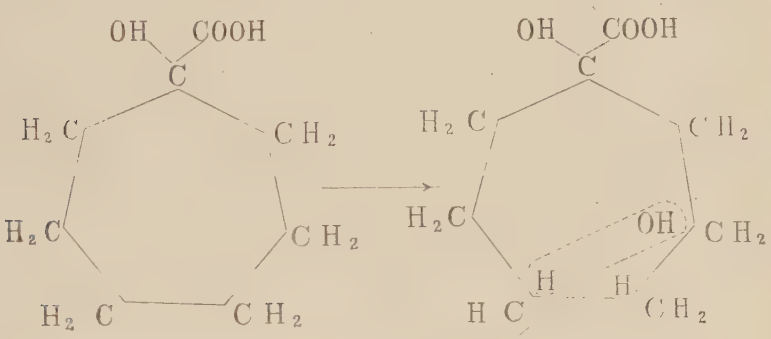
Substanz 0,0430 gr gef. Ag 0,0175 gr
$C_8 H_{13} O_3 Ag$. Ber. Ag 40,75. Gef. 40,70.

Behandlung der Oxysuberancarbonsäure mit conc. Schwefelsäure.

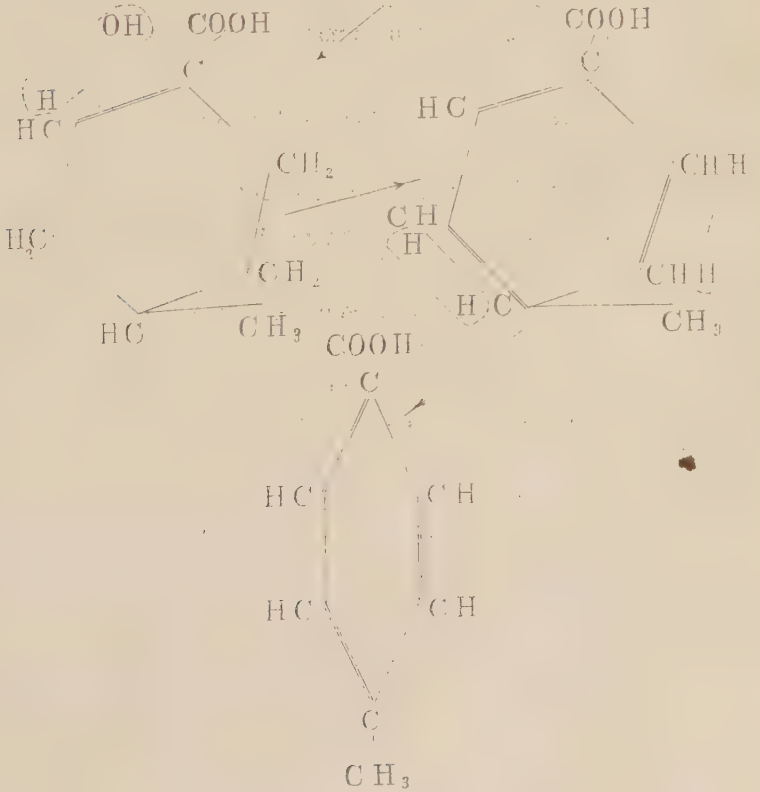
Schon Spiegel hat festgestellt, dass beim Erhitzen von Oxysuberancarbonsäure mit conc. Schwefelsäure Ströme von Schwefeldioxyd entweichen. Die Erfahrung kann bestätigt werden. 0,5 gr Suberylglycolsäure werden mit 3 ccm conc. Schwefelsäure in einem mit Aufsatzrohr versehenen Reagensrohr zunächst im Wasserbad von 60° erwärmt. Dabei bemerkt man ein kurzes Aufschäumen, das anhaltender und heftiger war, als beim ersten Versuch sofort im siedenden Wasserbad erhitzt wurde. Die Temperatur wird allmählich bis zum Sieden gesteigert. Ein Tag wird im Wasserbad gekocht, dann je ein Tag im Oelbad die Temperatur auf 120° resp. 130° bis schliesslich auf 140° gebracht. Dabei sublimiert in den freien Teil des Reagensrohrs ein weisses Produkt, das zum Teil aus schön ausgebildeten langen Nadeln, zum Teil aus kleinen Drusen besteht. Dasselbe wird entfernt und gesondert auf Tonteller gepresst. Das schwarze rückständige Reaktionsgemisch wird mit 20 ccm Wasser aufgenommen und zur Entfernung der starken Schwefelsäure zunächst mit Soda neutralisiert und dann mit verdünnter Schwefelsäure wieder schwach angesäuert. Destilliert man mit Wasserdampf, so geht zunächst eine trübe Flüssigkeit über; dampft man das Destillat, nachdem man es schwach mit Soda alkalisch gemacht hat, auf dem Wasserbad ein und fällt die Säure unter Kühlung in Eiswasser mit verd. Schwefelsäure, so erhält man weisse Krystalle, die aus verd. Sprit umkrystallisiert werden. Aus dem scheinbar aus

einem Gemenge von Säuren bestehenden Gemisch lässt sich leicht eine Säure abscheiden, die bei 176—178° schmilzt. Mit reiner p-Toluylsäure von Kahlbaum gemischt, und zwar zu gleichen Teilen, liegt der Schmelzpunkt bei 176—179°. Ferner wurde die Säure mit Permanganat oxydiert, und die so entstandene Terephthalsäure methyliert. Der Schmelzpunkt, der bei 141° gefunden wurde und somit mit dem des Therephtalsäureesters identisch ist, lässt keinen Zweifel zu, dass die Oxysuberancarbonsäure bei Behandlung mit conc. Schwefelsäure in p-Toluylsäure übergeht.

Der Uebergang eines Siebenrings in einen Sechsring lässt sich folgendermassen erklären:



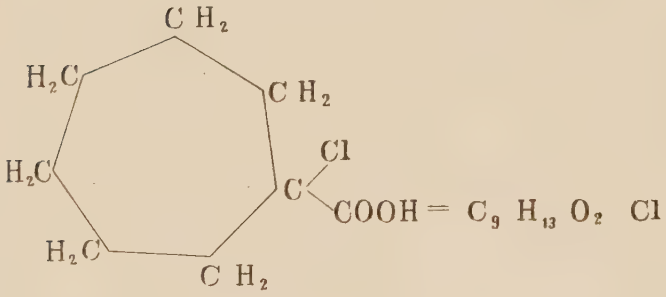
Oxycuberancarbonsäure



m — Toluylsäure

Chlorsuberancarbonsäure.

Durch Ersatz der Hydroxylgruppe in der Oxysuberancarbonsäure durch Chlor gelangt man zu der Chlorsuberancarbonsäure oder Chlorcycloheptanmethylsäure



$= C_9 H_{13} O_2 Cl$

Um letztere Verbindung zu erhalten, sind zwei Wege eingeschlagen und zwar:

1. Die Behandlung der Säure mit conc. Salzsäure im Einschmelzrohr.
2. Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid.

Im Folgenden sollen beide Methoden beschrieben werden.

Mit conc. Salzsäure oder bei 0° gesättigter Salzsäure auf 120—125° 2 Stunden lang im Einschmelzrohr erhitzt, ferner auf 140—150° 2 Stunden erhitzt, schied sich im Rohr ein öliges Produkt ab, dessen weitere Verarbeitung ergab, dass sich auf diese Weise keine Suberencarbonsäure herstellen liess. Es wurde deshalb folgendermassen verfahren: Je 1 gr Suberylglycolsäure

wird mit 20 ccm reiner conc. Salzsäure **eine** Stunde auf **120—125°** erhitzt. Stellt man das Einschmelzrohr in Eiswasser, so krystallisieren zum Teil weisse glänzende Krystallblättchen aus. Um überschüssige Salzsäure zu entfernen, macht man zunächst mit Soda alkalisch. Darauf säuert man mit wenigen Tropfen Schwefelsäure an und schüttelt die Lösung 3 Mal mit Aether aus. Die ätherische Lösung wird über Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Aethers scheidet sich ein braunes, dickflüssiges Oel aus, das nicht erstarrt.

Der Weg, mit Phosphorpentachlorid zur Chlorsuberancarbonsäure zu gelangen, ist folgender: Nur je 1 gr Oxysuberancarbonsäure wird mit 3 gr — berechnet ist 2,63 gr — Phosphorpentachlorid allmählich versetzt. Die Reaktion tritt erst beim Erwärmen im Wasserbad ein, und es ist ein Erhitzen über einer kleinen freien Flamme erforderlich, ehe sich das Gemisch zu einer gelblichen Flüssigkeit löst. Dasselbe wird mit Aufsatzrohr noch $^1/_4$—$^1/_2$ Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt, wobei sich meistens ein Teil des Chlorids in fester Form ausscheidet. Man achte darauf, dass nicht zu lange erwärmt wird, da sonst eine Braunfärbung eintritt. Das allmählich erstarrende Chlorid wird langsam in 4 gr Eis eingetragen. Darauf kocht man das Gemisch vorsichtig, da leicht ein Spritzen und Aufschäumen entsteht, c. 5 Minuten über freier Flamme. Nach dem Erkalten scheidet sich ein zum Teil erstarrendes Oel ab. Dasselbe wird, um die starke Salzsäure zu entfernen, mit Soda alkalisch gemacht, und darauf mit wenig Schwefelsäure angesäuert. Der wässrigen Lösung entzieht man die Chlorsuberancarbonsäure durch Ausschütteln mit Aether und nachherigem Verdunsten desselben. Die so erhaltene Chlorsuberancar-

bonsäure ist zur Verarbeitung auf Suberencarbonsäure rein genug.

Um analysenreines Material zu bekommen, werden 3 gr rohe Säure aus sehr viel 15prozentigem kochenden Sprit umkrystallisiert. Es scheiden sich beim langsamen Erkalten, zum Schluss in einer Kältemischung weisse, mattglänzende Krystalle ab, die nicht ganz scharf zwischen 42° und 44° schmelzen. Das Umkrystallisieren ist mit so grossen Verlusten verbunden, dass ich aus 3 gr roher Säure nur die zur Chlorbestimmung nötige Substanzmenge bekam.

Substanz 0,1947. Gef. Ag Cl 0,1582
$C_8 H_{13} O_2$ Cl. Ber. Cl 20,12. Gef. 20,10.

Versuche zur Darstellung der Bromsuberancarbonsäure.

Nach zwei- resp. vierstündigem Erhitzen der Oxysuberancarbonsäure im Einschmelzrohr mit 40% Bromwasserstoffsäure ergab es sich, dass der Bromwasserstoff keine Einwirkung gehabt hatte. Nach zwölfstündigem Erhitzen resultierte aus der sauren Lösung ein erst nach längerem Stehen in der Kältemischung erstarrendes Oel. Dasselbe wurde auf einen Tonteller gegeben, ergab aber bei der Bromprobe nur sehr geringe Spuren von Brom, sodass anzunehmen ist, dass Bromwasserstoff auf die Orysuberancarbonsäure entweder garnicht oder unter Zersetzung einwirkt. Auch mit Phosphorpentabromid wurden die gleichen Versuche, die zur Erlangung der Chlorsuberancarbonsäure führten, angestellt. Zwar ist die Einwirkung des Phosphorpentabromids eine heftigere wie die des Chlorids, doch ist es leider auf keine Weise gelungen, ein krystallisierendes Produkt zu erhalten.

Ueber einen Versuch, Brom in die Suberancarbonsäure vermittelst Brom und Phosphor einzuführen, siehe unten.

Ein Versuch, durch Erhitzen der Oxysuberancarbonsäure mit Jodwasserstoff im Einschmelzrohr die Jodsuberancarbonsäure herzustellen, lieferte Oxysuberancarbonsäure unverändert zurück.

Suberencarbonsäure.

Die aus 3 gr Oxysuberancarbonsäure erhaltene Chlorsuberancarbonsäure wird mit 21 ccm 25 prozentiger Natronlauge 1 Stunde mit Aufsatzrohr gekocht. Die Verseifung lässt sich auch durch längeres Stehen mit alkoholischer Kalilauge bewirken. Da aber die Ausbeute an auf diese Weise erhaltener Suberencarbonsäure keine bessere war, so wurde der Zeitersparnis halber der Behandlung mit Natronlauge der Vorzug gegeben. Das Produkt wird angesäuert und mit Wasserdampf destilliert, wobei sich die Suberencarbonsäure zum Teil im Kühlrohr in glänzenden, weissen Blättchen festsetzt. Das Destillat neutralisiert man mit winzigen Tropfen Sodalösung und dampft bis fast zur Trockne ein. Beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure unter fortwährender Kühlung mit Eis scheidet sich die Säure in weissen Blättchen ab. Beim Abfiltrieren ist die nötige Vorsicht wegen der Löslichkeit der Suberencarbonsäure in Wasser zu beobachten. Das Filter muss mit Eiswasser gekühlt werden, und das dreimalige Auswaschen hat auch mit Eiswasser zu erfolgen. Die Säure wird aus kochendem 15 prozentigen Sprit in winzigen, aber wohlausgebildeten Täfelchen erhalten. Schmelzpunkt 51—53°, während Spiegel 53—54° beobachtet hat.

Wenn es auch in einem Falle gelungen ist, 30% Ausbeute zu erlangen, so betrug dieselbe doch meistens nur 20%. Gegen alkalische Permanganatlösung ist die Säure vollkommen unbeständig. Die Verbrennung giebt nur beim Mischen mit Bleichromat richtige Zahlen.

1. Substanz 0,1235; gef. CO_2 0,3105; H_2O 0,1020

$C_8H_{12}O_2$ Ber. C 68,57; H 8,57.

Gef. C 68,57; H 9,17.

2. Substanz 0,1079; gef. CO_2 0,2715; aq 0,869

$C_8H_{12}O_2$ Ber. C 68,57; H 8,57.

Gef. C 68,62; H 8,95.

Da es Einhorn und Willstätter [1]) gelungen ist, Bromwasserstoff durch Chinolin aus einer gesättigten bromierten Säure, der sog. Bromäthylcyclopentancarbonsäure abzuspalten, so machte ich den Versuch, ob sich nicht auch Chlorwasserstoff auf dieselbe Weise aus der Chlorsuberancarbonsäure eliminieren liess. 1 gr. Chlorsuberancarbonsäure wurde mit 10 gr reinem Chinolin im Fraktionierkölbchen bis zum Siedepunkt des Chinolins erhitzt und einige Tropfen Chinolin überdestilliert. Der Rückstand wurde nach dem Erkalten in verdünnte Schwefelsäure gegossen, wobei sich die ungesättigte Säure ausscheiden sollte. Es setzte sich ein Oel ab, Die Flüssigkeit wurde ausgeäthert, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, und über Natriumsulfat getrocknet. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb ein öliges Produkt, das langsam und unvollständig in Eiswasser erstarrte. Der Versuch, die ungesättigte Säure auf diese Weise zu bekommen, ist somit nicht gelungen.

[1]) Ann. d. Chem. 250 — 251.

Suberencarbonsäureamid.

Versetzt man die Suberencarbonsäure vorsichtig mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid, so löst sich dieselbe unter schliesslichem Erwärmen im Wasserbad zu einer gelblichen Flüssigkeit, dem Säurechlorid $C_7 H_{11} CO Cl$, das in der Kälte erstarrt. Trägt man dasselbe tropfenweise in bei 0^0 gesättigtes und gekühltes Ammoniak, so scheidet sich das Amid als bräunlich gefärbte Masse aus, die nach längerem Stehen in Eiswasser abfiltriert und zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert wird. So erhält man eine weisse, krystallisierte Substanz, die bei 126^0 schmilzt und durch Permanganat in Sodalösung momentan oxydiert wird.

Substanz 0,1064. Gef. CO_2 0,2690; aq 0,0905.

$C_8 H_{13} ON$ Ber. C 69,06 H 9,35.

Gef. C 68,95 H 9,45.

Substanz 0,1294. Gef. N 11,8 ccm.

$C_8 H_{13} ON$ Ber. N 10,07. Gef. N 10,26.

Suberancarbonsäure.

Die Cycloheptanmethylsäure oder Suberancarbonsäure erhält man durch Reduktion von Suberencarbonsäure vermittelst kochendem Amylalkohol und Natrium.

$$C_7 H_{11} COOH + H_2 = C_7 H_{13} COOH.$$

0,5 gr Suberencarbonsäure werden mit 30 ccm Amylalkohol am Rückflusskühler erhitzt und allmählich 3,5 gr ganz reines Natrium hinzugegeben. Das Zusetzen des Natriums nimmt ungefähr $1^1/_4$ Stunde in Anspruch. In zwei verschiedenen Portionen werden nun 15 und 10 ccm

heisser Amylalkohol nachgefügt, und die Flüssigkeit im Ganzen 2 Stunden im Sieden erhalten. Darauf giesst man sie noch heiss in 60 ccm Wasser und lässt erkalten. Die wässrige Flüssigkeit trennt man vom Alkohol im Scheidetrichter und wäscht den Alkohol dreimal mit wenig Wasser nach. Die Waschwässer werden mit dem Hauptprodukt vereinigt und zur Entfernung des Alkokols fünf Mal mit Aether ausgeschüttelt. Dann säuert man mit Schwefelsäure an, wobei sich die Flüssigkeit trübt. Man schüttelt 3 Mal mit Aether aus und trocknet die ätherische Lösung einen Tag lang über Natriumsulfat. Nachdem man den Aether abdestilliert hat, hinterbleibt ein gelbes, stechend, aber nicht unangenehm richendes Oel, die Suberancarbonsäure. Durch Permanganat in alkalischer Lösung muss dieselbe von beigemengten ungesättigten Verbindungen gereinigt werden. Man setzt deswegen soviel kalt gesättigter Permanganatlösung in Portionen von $\frac{1}{2}$ ccm hinzu, bis nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen die Farbe des Permanganats nicht wieder verschwindet. Für 0,5 gr Säure sind ungefähr $1^3/_4$ ccm nötig. Nun wird mit der gleichen Menge Wasser verdünnt, und nach dem Filtrieren die rote Färbung mit Natriumbisulfitlösung entfernt. Nach dem Ansäuern mit verd. Schwefelsäure erhält man eine trübe Flüssigkeit, die drei Mal mit Aether ausgeschüttelt wird. Nachdem man den Aether 24 Stunden über Natriumsulfat getrocknet hat, destilliert man denselben ab und erhält so die Suberancarbonsäure als ein gegen alkalische Permanganatlösung fast ganz beständiges Oel. Aus 0,5 gr Suberencarbonsäure betrug die Ausbeute 0,4 gr.

Suberancarbonsäureamid.

Zur Identifizierung wurde die ölige Suberancarbonsäure in ihr festes Amid übergeführt.

0.5 gr Suberancarbonsäure werden mit 0,75 gr, also etwas über die berechnete Menge, Phosphorpentachlorid, zuerst unter Eiskühlung, allmählich unter geringem Erwärmen im Wasserbad versetzt. Es resultiert eine gelbe Flüssigkeit, das Säurechlorid, das in der Kälte erstarrt. Tropfenweise wird das durch mässiges Erwärmen vollkommen gelöste Produkt in 4 ccm bei 0° gesättigtes Ammoniak unter Eiskühlung eingetragen, wobei sich unter heftiger Reaktion das Amid als gelblich braun gefärbte Masse ausscheidet. Dasselbe wird nach zweistündigem Stehen in Eiswasser abfiltriert und zwei Mal aus heissem Wasser umkrystallisiert, wobei es sich in schönen, farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt 194—195° abscheidet. 0,5 gr Suberancarbonsäure liefern zur Analyse ausreichende Substanz.

Substanz 0,0768 gef. CO_2 0,1915 . H_2O 0,0755

$C_8 H_{15} NO$ Ber. C 68,08; H 10,64.

Gef. C. 68,00; H 10,92.

Substanz 0,0806 gef. N 7,4 ccm

$C_8 H_{15} NO$ Ber. N 9,93; gef. N 10,26.

Bromsuberancarbonsäure.

$C_7 H_{12} Br COOH$.

1 gr Suberancarbonsäure wird mit 0,077 gr gewaschenen und auf dem Wasserbad getrocknetem rothen Phosphor innig in einem Reagensrohr mit eingeschliffenem Aufsatzrohr gemischt. Darauf werden allmählich 2,5 gr Brom, berechnet sind 2,18 gr, hinzugefügt. Am besten

lässt man durch ein bis auf den Boden des Reagensglases reichendes Trichterrohr jedesmal 5 Tropfen auf einmal zufliessen. Es tritt bei jedem neuen Zusatz von Brom eine ziemlich heftige Reaction ein, die aber sehr bald nachlässt, und bei den letzten Zusätzen überhaupt schwächer wird. Dabei scheiden sich Krystalle des Bromides an den Seitenwänden des Glases ab. Hat man das Gemisch $^1/_4$ Stunde sich selbst überlassen, erwärmt man es 20 Minuten in einem Wasserbade von 60° und kocht es darauf noch $^3/_4$ Stunden im siedenden Bade. Nach dem Erkalten giesst man das Produkt in kochendes Wasser, wobei sich ein braunes Oel abscheidet, das vollkommen erstarrt. Auf Tonteller gegeben und aus heisser Ameisensäure einmal umkrystallisiert bildet es weisse Nadeln, die bei 90—91° schmilzen.

Brombestimmung.

Substanz 0,1202 gr. Gef. AgBr 0,1022 gr.

$C_8 H_{13} O_2 Br$ Ber. Br. 36,2 %. Gef. 36.18 %.

Die Säure ist gegen Permanganat in Sodalösung beständig.